

W 2105-01

**IMAGE DUPLICATION MATERIAL AND ITS MANUFACTURE**

**Patent number:** JP60191238  
**Publication date:** 1985-09-28  
**Inventor:** TAKENAKA SHIGEO; KATOU YOSHIO; SAITOU TAKASHI; SETO KOUICHI  
**Applicant:** TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
- international: G03F7/075; G03F7/075; (IPC1-7): G03C1/00  
- european: G03F7/075F  
**Application number:** JP19840047364 19840312  
**Priority number(s):** JP19840047364 19840312

[Report a data error here](#)**Abstract of JP60191238**

**PURPOSE:** To obtain an image duplicating material superior in scratch resistance by incorporating a specified silane coupling agent, a silicone oil or silicone grease in a photosensitive resin layer, and allowing it to migrate to the surface of this layer. **CONSTITUTION:** An intended image duplicating material is obtained by preparing an agent for enhancing scratch resistance selected from a silane coupling agent and a silicone oil and grease represented by the formula (I, m, are each 0 or 1; n is 1-3; R1 is 1-3C alkylene; R2 is 1-3C alkyl, acetyl, or the like; and Y is 1-18C alkyl, vinyl, or the like), such as vinyltriacetoxysilane, adding this agent to a photosensitive resin compsn., coating a support with this compsn. to form a photosensitive resin layer, allowing this agent to migrate to the surface of this layer, and when needed, forming a protective layer.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-191238

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月28日

G 03 C 1/00  
G 03 F 7/00

7267-2H  
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 画像複製材料およびその製造法

⑯ 特 願 昭59-47364

⑰ 出 願 昭59(1984)3月12日

⑱ 発 明 者	竹 中	茂 夫	大津市賢堅田2丁目1番2号
⑱ 発 明 者	加 藤	義 夫	大津市堅田2-1番3-151号
⑱ 発 明 者	西 塔	隆 志	大津市錦織1丁目4番11号
⑱ 発 明 者	瀬 戸	紘 一	神戸市灘区篠原伯母野山町2丁目2番1号
⑱ 出 願 人	東洋紡績株式会社		大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

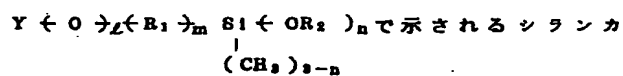
明 細 書

1. 発明の名称

画像複製材料およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の上に、少なくとも感光性樹脂層、耐スクラッチ層および保護層を有する画像複製材料であって、前記耐スクラッチ層に一般式



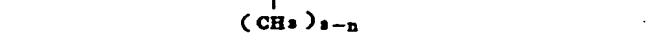
アップリング剤、シリコンオイルおよびシリコングリースより選ばれた一種以上が含有されていることを特徴とする画像複製材料。

ただし前記一般式中、 $L$ 、 $m$ は0または1、 $n$ は1～3の整数であり、 $R_1$ は炭素原子数1～3のアルキレン基、 $R_2$ は炭素原子数1～3のアルキル基、アセチル基、アルコキシアルキル基、 $Y$ は炭素原子数1～18のアルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、アミノアルキルアミノ基、メタクリロイル基、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基お

(よびハロゲン原子を示す。)

(2) 感光性樹脂層に光開始剤、単量体、結合剤および活性光線吸収剤を含有している特許請求の範囲第1項記載の画像複製材料。

(3) 支持体上に、少なくとも感光性樹脂層および保護層を積層あるいは塗布して画像複製材料を製造する方法において、前記感光性樹脂層に一般式



アップリング剤、シリコンオイルおよびシリコングリースより選ばれた一種以上を予め含有させた後、それを感光性樹脂層表面上に移行させることを特徴とする画像複製材料の製造法。

ただし前記一般式中、 $L$ 、 $m$ は0または1、 $n$ は1～3の整数であり、 $R_1$ は炭素原子数1～3のアルキレン基、 $R_2$ は炭素原子数1～3のアルキル基、アセチル基、アルコキシアルキレン基、 $Y$ は炭素原子数1～18のアルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、アミノアルキルアミノ基、メタクリロイル基、

グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基およびハロゲン原子を示す。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は表面の耐スクラッチ性の向上された画像を提供し得る画像複製材料に関するものである。

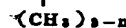
従来より画像複製材料は、情報記録、プリント基板作製、製版、印刷など多くの分野に於て利用されており、それぞれの用途に於て、基本的な要求性能(解像力、光感度など)を満たしてはいるものの、使用者側にとっての大きな不満として、種々な使用条件での使用に際し、形成された画像表面に引掻き傷が発生し、全作業を再度やり直す必要があるだけでなく、莫大な時間と資材のロスが発生する問題がある。このような画像表面の耐スクラッチ性不足は、画像担体が高分子で形成されたもの、即ち、画像複製材料として、感光性樹脂を利用するものに多く認められる。

感光性樹脂を利用する画像複製材料は、光感度、解像力、安全性およびコストの面で非常に有利なものであるだけに、かかる耐スクラッチ性不足の

解消は、永年の一大懸案であり、現在のところ画像形成後のアフターベークや樹脂コートなどの技術でしのいでいる状況であるが、本質的に画像複製材料の構造にまでもどってこれを解決したものは見当たらない。

本発明者らは、かかる状況に対し、形成された画像の耐スクラッチ性を著しく向上させる画像複製材料の微細構造につき鋭意研究を重ねた結果、遂に本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、支持体の上に、少なくとも感光性樹脂層、耐スクラッチ層および保護層を有する画像複製材料であって、前記耐スクラッチ層に一般式  $Y-(O)_2-(R_1)_m-Si-(OR_2)_n$  で示されるシラ



ンカップリング剤、シリコンオイルおよびシリコングリースより選ばれた一種以上が含有されていることを特徴とする画像複製材料。

ただし前記一般式中、 $Y$ 、 $m$  は 0 または 1、 $n$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $R_1$  は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基、 $R_2$  は炭素原子数 1 ~ 3

のアルキル基、アセチル基、アルコキシアルキル基、 $Y$  は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、アミノアルキルアミノ基、メタクリロイル基、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基およびハロゲン原子を示す。

(2) 感光性樹脂層に光開始剤、半量体、結合剤および活性光線吸収剤を含有している特許請求の範囲第1項記載の画像複製材料。

支持体(10)に、少なくとも感光性樹脂層および保護層を積層あるいは塗布して画像複製材料を製造する方法において、前記感光性樹脂層に一般式  $Y-(O)_2-(R_1)_m-Si-(OR_2)_n$  で示されるシランカッ



プリング剤、シリコンオイルおよびシリコングリースより選ばれた一種以上を予め含有させた後、それを感光性樹脂層表面上に移行させることを特徴とする画像複製材料の製造法。

ただし前記一般式中、 $Y$ 、 $m$  は 0 または 1、 $n$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $R_1$  は炭素原子数 1

~ 3 のアルキレン基、 $R_2$  は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、アセチル基、アルコキシアルキレン基、 $Y$  は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、アミノアルキルアミノ基、メタクリロイル基、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基およびハロゲン原子を示す。

本発明において画像複製材料に使用するのに適当な支持体としては、ガラス板、プラスチックフィルム、金属板、紙類などがある。プラスチックフィルムとしては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、酢酸セルロースなどのフィルムを挙げることができる。特に2軸延伸したポリエステルフィルムは、寸法安定性および透明性に優れているので好ましい。支持体の厚さに厳密な制限はないが、75 ~ 125  $\mu$  が適当である。

本発明においては、支持体が直接に感光性樹脂層と接している場合にも効果が認められ、特に支

持体が感光性樹脂層に対する接着力を向上させるる接着性化合物を含浸している場合にはそうであるが、一般的に好ましい構成としては、支持体と感光性樹脂層との間に下びき層を有しているものである。下びき層としては、高分子物質の薄層または金属または金属化合物の薄層を利用できる。

好ましい高分子化合物薄層としては、例えば、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニリデン・アクリロニトリル・イタコン酸共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・無水マレイン酸共重合体、テレフタル酸・イソフタル酸・グリコール共重合体とイソシアネート化合物などの高分子物質の薄膜を挙げることができる。層の厚さは通常0.2〜2μである。

また、下びき層として好ましい金属または金属化合物層の金属または金属化合物としては、アルミニウム、ボロニウム、鉄、マグネシウム、ケイ素、チタン、コバルト、銅、インジウム、イリジウム、鉛、マンガン、モリブデン、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、セレン、銀、タンタ

ル、錫、タングステン、バナジウム、亜鉛、ジルコニウム等および上記金属の合金、酸化物、窒化物、ホウ化物、炭化物、硫化物および塩類などを挙げることができる。例えば酸化アルミニウム、弗化マグネシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、アルミニウム亜鉛の合金などがある。これら金属または金属化合物のうちで、アルミニウムまたはその合金または化合物がコスト面および水系溶剤中でのエッチング速度が速いので最も好ましい。金属または金属化合物の薄層を支持体上に設ける方法としては、メッキ、真空蒸着、スパッタリング、イオン化静電メッキなどの方法がある。金属または金属化合物の厚さは、金属または金属化合物の種類などによっても異なるが通常100〜1000Å好ましくは300〜600Åである。

本発明における感光性樹脂とは、活性光線の照射により速やかな物理化学的变化を生じる樹脂組成物であって、一般的にこの目的に用いられる光反応は、光分解不溶化反応、光分解可溶化反応、光架橋反応、または、光重合反応が代表的なもの

であるが、その他、フリーラジカル発色反応、ジアゾ発色反応、またはジアゾ発泡反応等も利用されている。本発明は、そのいずれのタイプの光反応を用いた感光性樹脂にも適用できて有効なものである。

前記光分解不溶化反応を利用する感光性樹脂の代表例としては、4-ジアゾ-1,1'-ジフェニルアミンの硫酸塩とパラホルムアルデヒドの縮合生成物が挙げられ、光分解可溶化反応を利用する感光性樹脂の代表例は、ナフタリン-1,2-キノンアジト誘導体の如きキノンジアジトとノボラックの混合物である。前記光架橋型の感光性樹脂は、シンナモイル基やシンナミリデン基を高分子構造中に含むものがよく知られている。また、前記光重合型の感光性樹脂は、高分子結合剤にエチレン性不飽和結合をもつモノマー又はオルゴマー、及び光開始剤を主成分とするもので感光性樹脂版、各種画像複製材料に於て多くの例を見ることができる。このような種々のタイプの感光性樹脂層は、視覚的に透明なものであってもよく、また染料、

顔料等の着色剤もしくは遮光剤を含んだものであっても同様に本発明の効果を實現できるものである。

本発明において、最も効果を発揮し得るのは、画像複製材料を画像露光し、易溶部を除去することにより、画像形成域が硬化した上層部と未硬化の下層部とからなる画像形成物を与えるような感光性樹脂層を有する画像複製材料である。このような画像複製材料から得られる画像形成物は未硬化の下層部を有するが故に、表面でのスクラッチ（引掻き）に対して、下層部よりの破壊が生じ易く、本発明によって始めて実用化し得るのである。該画像複製材料を構成する感光性樹脂層は光重合型であり、光開始剤、単量体、結合剤からなり、かつ感光性樹脂に対し活性光線吸収剤となり得る着色剤もしくは遮光剤を必須成分とし、その他必要により安定剤、可塑剤、界面活性剤などを含有している。

前記感光性樹脂層の各々の組成物について以下に詳述する。

## a) 光開始剤

光開始剤とは活性光線によって重合反応や架橋反応を開始させる能力のあるもので、単独または他の化合物と組合わせて用いられる。その代表的化合物の例として、ベンジル、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体、アンスラキノン、2-クロルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、1-クロルアンスラキノン、フェナントラキノンなどの芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル類、α-メチルベンゾイン等のベンゾイン誘導体、ベンジル・ジメチルケタール・多核キノン類、2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体と遊離基発生剤の組合せ系などがある。又増感剤や増感染料を添加すると更に感度が向上する。他に、2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体としては、2-(0-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(0-クロルフェニル)-

4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(p-メチルメロカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体などのトリフェニルイミダゾール2量体、2-(1-ナフチル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(9-アントリル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2-メトキシ-1-ナフチル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2-メトキシ-1-ナフチル)-4,5-(0-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2-クロロ-1-ナフチル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体などの多環アリール-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体を挙げる事ができる。

2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体と組合わせて使用される遊離基発生剤としては、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのp-アミノフェニルケトン化合物、ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレットなどのロイコトリフェニルメタン染料、2,4-ジエチル-1,3-シクロブタンジオンなどの環状ジケト

ン化合物、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)チオベンゾフェノンなどのチオケトン化合物、2-メルカプトベンゾチアゾールなどのメルカプタン化合物、N-フェニルグリシン、ジメドン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンなどを挙げる事ができる。

増感剤または増感染料としては、キサンテン系、アクリジン系、チアジン系、シアニン系などの色素が有効である。

## b) 単量体

使用する単量体は1個またはそれ以上の重合可能二重結合を有するものであればよい。このような化合物の例として、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタアクリレートなどのアルキルアクリレートまたはアルキルメタアクリレート類、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタアクリレート、NN

-ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタアクリレート類、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルメタアクリレート等のアルキルエーテルアクリレートまたはメタアクリレート類、ハロゲン化アルキルアクリレート又はメタアクリレート、アルキルアクリルまたはメタアクリルアミド類、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタアクリレート類、ジエチレングリコールジアクリレートまたはメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートまたはメタアクリレートのようなポリアルキルエーテルのアクリレートまたはメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレートまたはジメタアクリレート、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールのアクリレートまたはメタアクリレート類、アクリル酸、メタアクリル酸、グリシジルアクリレートまたはメタアクリレートと活性水素含有物との反応物、グリシジル化合物とアクリル酸またはメタアクリル酸との反応物、Nメチロール化合物と尿素化合物

の縮合物、ポリイソシアネート化合物とヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタアクリレートとの反応物などがある。使用する単量体は1種類に限定するものではなく、結合剤の種類、単量体の比率、光開始剤の種類や量、活性光線吸収化合物の種類や量などによって、使用する単量体を選択する必要がある。相容性、皮膜形成性、安定性、感光性などから決定される。使用する単量体として沸点が低いと皮膜形成中又は形成後に発揮して減少するので、沸点としては高い方が望ましい。

#### c) 結合剤

結合剤としては、溶媒可溶の50℃以下では固体状の有機重合体であり、重合可能な単量体と相容することが必要である。結合剤は熱可塑性であっても、なくても良いが皮膜形成能を有する必要がある。特に単量体、光開始剤、活性光線吸収剤を添加してもなおかつ皮膜形成性を有する必要がある。

このような結合剤の例としてセルロースのエステル類やエーテル類それらの共存する誘導体(セ

ルロースエチルエーテル、セルロースアセテート、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテートサクシネート、セルロースメチルエーテルフタレート、セルロースメチルエーテルサクシネートなど)、ポリアルキルエーテル類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリビニルエステルおよびそれらの共重合体、フェノール樹脂、ポリビニリデン化合物、ポリビニルアルコール類、ゼラチンやその誘導体、ポリビニルブチラール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリスチレン、塩素化ゴム、ポリエチレンイミン等がある。

特に水系現像液で、現像できるようにするには、結合剤自身が水系現像液に溶解又は分散することが必要である。このような例として、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、スルホン基、三級窒素含有ポリマーの酸による4級化された単位、カルボキシ基などを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミンなどがある。

酸性またはアルカリ性水溶液可溶の結合剤とし

ては、カルボキシメチルセルロース、セルロースメチルエーテルフタレート、セルロースメチルエーテル・サクシネートなどのカルボキシ基含有セルロース誘導体、メタアクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などとビニルモノマーの共重合体、三級窒素基含有ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルなどがある。

なお上記結合剤の主鎖又は側鎖に重合性の不飽和二重結合基を含んでいてもよい。

#### d) 活性光線吸収剤

光開始剤のほかに、活性光線の吸収に有効な化合物を添加することによって、活性光線に対して不透明な画像が形成される。活性光線の吸収を大きくすることによって、マスクの透明部分を通して露光された画像部分は上層部のみ硬化反応が進み下層は未硬化の状態を保つようになる。このように、未硬化の下層部を保持出来れば製版用フィルムとしての用途向けに有利な特性である減力性が保持される。これに対して活性光線吸収量が小さいと、露光時に下層部分まで硬化してしまい後

で減力できなくなってしまう。また、活性光線吸収量が多すぎると、上層部の非常に薄い層のみしか硬化できずレジスト効果が劣るのみならず、感光性も低下する。最も好ましい感光性層の活性光線の吸光度は1.5~4である。

使用される活性光線吸収剤としては、紫外線吸収剤、紫外線吸収染料やその他の染料や顔料などである。これらの例として、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、各種金属や金属の酸化物、硫化物等の化合物の粉末、ピグメントブラック(C.I.50440)、クロムイエローライト(C.I.77603)、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、レゾルシノールモノベンゾエート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、トルイジン・イエローGW(C.I.71680)、モリブデンオレンジ(C.I.77605)、スーダンイエロー(C.I.30)、オイルオレンジ

(C.I.12055)などがある。特に、従来の銀塩と同じ黒色にするにはカーボンブラックが望ましい。また、着色のない紫外線吸収剤などを用いる場合は画像部が見にくいため染料や顔料を添加する方がよい。無機・有機顔料や金属や金属の化合物などの場合、物理的方法か化学的方法によって微粒子化する必要がある。

なお前記活性光線吸収剤を感光性樹脂層に含有せずに、下びき層に又はそれと感光層との間に中間層を設け、それに含有させて着色画像複製材料を形成してもよい。

本発明に於て、感光性樹脂層の厚さは、上記に詳述した硬化した上層部と未硬化の下層部とからなる画像形成物を与える感光性樹脂層に限らず、精密な画像複製用途に用いる場合には1~6μが好ましいが、特殊な用途、例えば感光性樹脂凸版、あるいは紙型、母型取り用の感光性樹脂凸版材などの用途向けの画像複製材料の場合、その厚さが数百μに達しても、勿論有効に作用するものである。

メチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルヒドロジェンシロキサンなどが挙げられる。

シリコンオイルは比較的低重合度の直鎖状ジメチルポリシロキサン、ジオープロピルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどがあり、種々の分子量のものの混合物である。

またシリコングリースは前記シリコンオイルにステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウムなどの金属セッケンを混和したもの、あるいはさらに脂肪酸ジエステルを加えたものなどである。

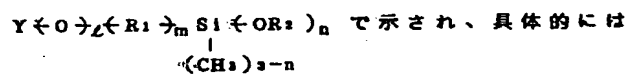
なお耐スクラッチ層に前記化合物の他に脂肪族炭化水素のモノカルボン酸またはアルコールあるいはそれらのエステル、<sup>(イソノアール)</sup>金属塩などを混合してもよい。

本発明に於けるかかる耐スクラッチ性向上剤を含有する層は、該向上剤のモノレイヤー又はマル

次に本発明に於ける耐スクラッチ層について詳述する。

耐スクラッチ層を単独で形成あるいは他の化合物と混合して形成する化合物(以下耐スクラッチ向上剤という)はシランカップリング剤、シリコンオイルおよびシリコングリスより選ばれた一種以上である。

シランカップリング剤は一般式



ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス-(β-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピル

チレイヤーであれば最も大きな効果が発揮できるが、実用上十分な耐スクラッチ性のためには必ずしもモノレイヤーの如く高密度の耐スクラッチ性向上剤の層である必要はない。耐スクラッチ層を形成している耐スクラッチ性向上剤の量は、光電子スペクトル法、ラマン散乱法等の表面分光分析法によって、又は該層を選択的に掻き取り、液体フロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーを行うことにより定量分析が可能であるが、本発明者らがかかる解析手段を用いて研究した結果、耐スクラッチ性向上のため好ましい耐スクラッチ層中の該向上剤の量は、感光性樹脂層表面の1μあたり0.08~50mgの範囲である。50mgを超える場合も、耐スクラッチ性向上には、非常に有効であるが、画像複製材料の複製精度(解像力等)の点から好ましくなく、また、一方0.08に達しない場合には、期待できる耐スクラッチ性の向上度は実用的な観点から見て満足できるものではない。

本発明に於ける上述の如き、耐スクラッチ性向上剤からなる層は、該耐スクラッチ性向上剤の溶

液を感光性樹脂層上にコートし、乾燥したり、真空蒸着法を用いて、直接感光性樹脂層上に形成させたり又は、該耐スクラッチ性向上剤を含有する保護層を感光性樹脂層上にコートしたりする事により得られるが、中でも最も効果的な方法は、感光性樹脂層の下びき層のある、又はない支持体上への熱溶融押出し、あるいは溶液コート・乾燥などによる成形（膜）時に、耐スクラッチ性向上剤を感光性樹脂組成物中に添加し、成形された感光性樹脂層中での該耐スクラッチ性向上剤を感光性樹脂層表面にマイグレート（移行）させて、耐スクラッチ層を形成させるのが好ましい。かかる形成法をとる場合には、全感光性樹脂組成物中での該耐スクラッチ性向上剤の配合量は、前記組成物に対して0.35～1.0重量％好ましくは、0.4～5重量％であることが必要である。配合量が0.35重量％未満では、感光性樹脂層表面にマイグレートする量が極く少なくなり、耐スクラッチ性向上の実質的な効果は期待できない。1.0重量％を超える配合量の場合、耐スクラッチ性に効果があるこ

本発明において、該耐スクラッチ性向上剤を感光性樹脂層に配合して成形（又は成膜）後マイグレートにより耐スクラッチ層を形成する場合に、該感光性樹脂組成物の流動開始温度として好ましい限界は95℃以下である。95℃よりも高い場合には、マイグレートが極端に遅くなり、実用的でなくなるからである。

本発明においては、表面の保護あるいは、特に感光性樹脂層が光重合系である場合には酸堿による光重合反応の阻害を防止する目的で、感光性樹脂層は光透過性良好で剥離可能な保護フィルム、または、水系溶剤に可溶な保護層で被覆されていてもよい。したがって水系溶剤可溶のポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メチルセルロース等の樹脂を使用することができる。特にポリビニルアルコールは、酸堿バリア性にすぐれており、酸堿によるラジカル重合妨害作用を減ずることができるので好ましい。

本発明の画像複製材料の製造にあたっては、必要に応じて下びき層をあらかじめ有する支持体上

とは明白であるが、該耐スクラッチ性向上剤の層が厚くなりすぎ、光を散乱もしくは遮へいするために、画像複製材料としての複製精度の面から好ましくないものとなる。

このように、感光性樹脂組成物中に該耐スクラッチ性向上剤を配合して成形（成膜）して後マイグレートにより感光性樹脂層表面上に、耐スクラッチ層を形成させる場合、該感光性樹脂層が乾燥状態、即ちコーティング溶剤、水分などを100ppm以下で含有する状態で、該耐スクラッチ性向上剤のマイグレートを室温もしくは60℃以下の温度で許容し得る程度の軟かさが必要である。かかる感光性樹脂層の軟かさは、感光性樹脂組成物を20～30μmのフィルムに成形し、乾燥状態にて熱機械分析（Thermal mechanical analysis : TMA）を実施し、フィルムの伸びを温度に対してプロットし、伸びが変曲点をすぎ大きく成長して直線状になる部分の接線と、温度軸との交点を流動開始温度と定義することにより測定可能である。（高分子論文集、Vol.38 P.479（1981））

に、感光性樹脂層を溶融成形又は成膜法で、あるいは溶液コーティング法で成膜、乾燥して得られた感光性樹脂層表面に、耐スクラッチ性向上剤を真空蒸着またはコーティングにより付与し、その後必要に応じて保護フィルムをラミネート又は保護層をコーティングすることにより、あるいは上述の如く、耐スクラッチ性向上剤を含有する感光性樹脂層を上記の支持体上に溶融成形又は成膜法で、あるいは溶液コーティング法で成膜乾燥して感光性樹脂層を形成し、その後必要に応じて保護フィルムをラミネート又は保護層をコーティングすることにより得られる。後者の製造法に於て、保護層を設ける場合、感光性樹脂層成形後、保護層のコーティング迄の間の時間は制限はないが、数時間を経過してコートする場合には、保護層は界面活性剤などを含有させることが好ましい。このようにして作られた本発明画像形成材料は次の様にして用いられる。

感光性樹脂として光硬化型のもの即ち、光分解不溶化反応、光架橋反応または光重合反応を利用



する型のものの場合は透過原稿と密着させて活性光線光量の豊富な超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等で露光する。その後現像液にて現像処理する。保護フィルムのあるときはそれをはがし、また保護層が存在する場合は保護層と感光性樹脂層の中の光の当たらない未硬化部分を溶出させる。下びき層が金属または金属化合物の薄膜を利用する場合、次にエッチング液にて感光性樹脂層の現像により露出した金属または金属化合物層を溶出させ、焼付けた原稿とは白黒が逆の画像を得る。感光性樹脂層の現像液とその下層のエッチング液を共用して全層を一液で処理し、最終画像に仕上げることも可能である。

感光性樹脂として光分解可溶化型のものを使用する場合には感光性樹脂層の現像液によって、活性光線が照射され光分解した感光性樹脂層の部分と、保護層がある場合には保護層を溶出させる。下びき層が金属または金属化合物の薄膜を利用するものである場合、次いでエッチング液にて感光性樹脂層の現像により露出した金属または金属化

合物層を溶出させ、焼付けた原稿と同じ画像を得る。この場合も同様に現像液とエッチング液を共用し、一液で仕上げることも可能である。

本発明の画像複製材料は、印刷製版用フィルム（いわゆる返し返し用リソフィルム）、フォトマスク、カラー校正用感光性フィルム、平版印刷用PS版、及び感光性樹脂凸版材など種々の用途に利用可能である。

殊に活性光線吸収剤を含む光重合系であって、画像露光、現像後硬化した上層部と未硬化の下層部とからなる画像形成物を与える感光性樹脂層を有する本発明の画像複製材料の場合には、必要により現像後減力（ドットエッチ）を行うことができる。減力工程は現像液と同一溶剤または、希釈した溶剤でスプレーしたり溶剤中でスポンジまたはブラシで摩擦することによってなされるが、通常は現像の後、減力工程の前に定着工程を実施することが好ましい。かかる減力可能な画像複製材料は、印刷製版用フィルムやカラー校正用感光性フィルムとして特に好適である。

本発明は以上のような構成であるため、次の様な特徴を有する。

(1) 画像形成後の画像表面の耐スクラッチ性が著しく向上したため、取扱作業中に引掻き傷が生じる恐れが大巾に減少した。

(2) 感度、解像力、現像性などの画像複製性能低下の心配がない。

(3) 画像複製材料として重要な性能項目である保存安定性（シェルフ・ライフ）への悪影響がない。

(4) 減力し得る画像複製材料に於いても、減力性能（減力率、速度）に影響が殆どない。

(5) 後工程使用される粘着テープ、オベーク、ステージングニスなどに悪影響を与えない。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1.

厚さ100μのポリエステルフィルムに下記の組成物をリバーコートでコーティングし、乾燥することにより0.5μの下引層を有するポリエス

テルフィルムを作製した。

バイロン208 (飽和ポリエステル接増剤) 東洋紡績製	5.0 部
コロネートL (日本ポリウレタン工業製)	4 部
U-Cat SA-M 102 (サンアボット社製)	0.1 部
トルエン	80 部
メチルエチルケトン	20 部

次に、下記組成物を混合分散させた感光性組成物を調整し、リバーコートにより上記下引き層を設けたポリエステルフィルム上にそれぞれコーティングし、厚さ3μの感光層を被覆した。

メタクリル酸メチル・メタクリル酸共重合体	41 部
カーボンブラック	12 部
テトラエチレングリコールジメタクリレート・トリメチルプロパントリアクリレート混合物	34 部
2-(2-クロロ-1-ナフチル)4,5-	8 部
ジフェニルイミダゾリル2量体	

表1記載の耐スクラッチ性向上剤	表1記載の量
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.03 部
ジメドン	3 部

ミヒラーケトン	2.0 部
メタノール	140 部
クロロホルム	120 部
酢酸エチル	80 部
酢酸n-プロピル	40 部
イソプロピルアルコール	40 部

さらに、このフィルム上に下記の組成からなる保護層用組成物を同様にコーティングし、厚さ1μの保護層を有する画像複製材料を作製した。

ポリビニルアルコール	5 部
(ケン化度98.5%、重合度500)	
ノイゲンEA-140(第一工業製薬製)	0.2 部
メタノール	5 部
水	90 部

得られた画像複製材料に、それぞれ21段ステップガイド(大日本スクリーン社製)と150μ/in、網点面積率50%の平網画像を組合わせたテスト用ネガフィルムを重ね、明室プリンター(ORC社製)を用い、所定時間画像露光を行なった。次に水洗で保護層を除いた後に、試料に依り30℃

に調節した(A)0.75%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中に10秒間浸漬後、水洗下、スポンジで擦りながら現像し乾燥することにより反転画像を得た。ステップガイドの5段まで硬化しており、網点はネガをよく再現していることが判った。

次に同様にして作った複製網点画像を、30℃に保ったヒドロキノンの5%水溶液に15秒間浸漬後、水洗、乾燥処理した。

こうして得られた試料につき、新東科学K/K製表面性試験器タイプHelden-14を用い、0.1%のサファイア針にて、100%/分の速度で荷重下引掻テストを行い、その結果を表1に併記す。表1から明らかなように、本発明の方法を用いることによって、画像表面の耐スクラッチ性が非常に向上したことが判明した。

表 1

試料番号	耐スクラッチ性向上剤	添加量(部)	引掻強度(φ)
1	なし	0	8
2	ビニルトリアセトキシシラン	4	175
3	ビニルトリエトキシシラン	4	25
4	β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン	4	30
5	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	4	30
6	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	4	15
7	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	4	75
8	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	4	15
9	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	4	25
10	ジメチルポリシロキサン	4	25
11	ジメチルプロピルポリシロキサン	4	175
12	メチルヘイドロジェンポリシロキサン	4	25
13	メチルフェニルポリシロキサン	4	150

## 実施例 2

厚さ100μのポリエステルフィルムの表面を洗浄、乾燥したのち、抵抗加熱方式の真空蒸着器により10<sup>-6</sup>Torr 台の真空下でアルミニウムを厚さ500Åに蒸着させた。

次に、表2に示す感光性組成物を調整し、リバースコーターにより、上記アルミニウム蒸着されたポリエステルフィルム上にコーティングし、厚さ3μの感光層を被覆した。

更に、このフィルム上に下記の組成からなる保護層用組成物を同様にコーティングし、厚さ1μの保護層を有する画像複製材料を作製した。

ポリビニルアルコール	5 部
(ケン化度98.5%、重合度500)	
ノイゲンEA-140(第一工業製薬製)	0.2 部
メタノール	5 部
水	90 部

得られた画像複製材料に、21段ステップガイド(大日本スクリーン社製)と150μ/in、50%の網点を組合わせたテスト用ネガフィルムを重ね

ね、明室プリンター（ORC社製）を用い、所定時間画像露光を行なった。次に水洗で保護層を除いた後に、30℃に調節した(A)0.75%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中に10秒間浸漬後、水洗下、スポンジで像りながら現像して、感光性樹脂層の未露光部を除去し、次いで水酸化カルシウム飽和水溶液（30℃）の第2現像処理液に3分間浸漬したのち水洗し、更にハイドロキノン5%水溶液（30℃）に15秒間浸漬し、水洗、乾燥を経て、耐スクラッチ性測定試料を得た。

得られた試料を実施例1と同様にして加重下、引張テストを行ったところ、表2に示す如き強度が得られた。

表 2

成 分	試料番号と重量部			
	14	15	16	17
メチルメタクリレート 77 $\frac{1}{2}$ % メタクリル 酸 22 $\frac{1}{2}$ % 共重合体	15	15	0	0
メチルメタクリレート 25 $\frac{1}{2}$ % メタクリル 酸 45 $\frac{1}{2}$ % 共重合体 ラウリルメタクリレート 30 $\frac{1}{2}$ %	0	0	15	15
トリメチロールプロパントリアクリレート	12	12	12	12
ジメトン	1	1	1	1
クマリン	0.5	0.5	0.5	0.5
2-(2-クロロ-1-ナフチル)4,5 ジフェニルイミダゾリル2 数体	2.8	2.8	2.8	2.8
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.02	0.02	0.02	0.02
ビニルトリアセトキシシラン	0	0.9	0	0.9
アセトン	134	134	134	134
クロロホルム	16	16	16	16
メチルアルコール	26	26	26	26
引張強度 (g)	40	210	90	270

表2より明らかな如く本発明の方法を用いることによって、画像表面の耐スクラッチ性が非常に向上したことが判った。

#### 実施例 3.

実施例1の下引層を有するポリエステルフィルム上に、実施例1で耐スクラッチ性向上剤を除いた組成物溶液に、表3に示す耐スクラッチ性向上剤を各々添加したものを、リバーコートでコーティングし、乾燥することにより厚さ3 $\mu$ の感光層を被覆した。更にこのフィルム上に実施例1と同様にして、それぞれ厚さ1 $\mu$ の保護層を形成した。

実施例1と同様にして、耐スクラッチ性評価用資料を作成し、実施例1の如く、引張強度を測定したところ、表3に示す結果が得られた。

表 3

試料番号	耐スクラッチ性向上剤	添加量 (部)	引張強度 (g)
18	ジメチルポリシロキサン	2.5	300
	ステアリン酸	2	
19	ビニルトリアセトキシシラン	2	325
	ステアリン酸	2	
20	ジメチルポリシロキサン	1.5	200
	ビニルトリアセトキシシラン	1.5	
21	ビニルトリアセトキシシラン	1.5	225
	オレイン酸	1.5	
22	ビニルトリアセトキシシラン	1.5	150
	オレイルアルコール	1.5	
23	ビニルトリアセトキシシラン	1.5	125
	パルミチン酸エチル	1.5	
24	なし		8
	なし		

## 実施例 4.

厚さ100μのポリエステルフィルムに下記の組成物をリバースコーターでコーティングし、乾燥することにより0.5μの下引き層を有するポリエステルフィルムを作製した。

バイロン20S 飽和ポリエステル接着剤 (東洋紡績製)	50部
コロネートL (日本ポリウレタン工業製)	4部
U-Cat SA No102 (サンアボット社製)	0.1部
トルエン	80部
メチルエチルケトン	20部

次に下記組成物を混合分散させた着色樹脂を調整し、リバースコーターにより上記下引き層を設けたポリエステルフィルム上にコーティングし、厚さ2μの着色樹脂層を設けた。

メタクリル酸メチル・メタクリル酸の共重合体	41部
カーボンブラック	12部
メタノール	140部
酢酸エチル	80部
酢酸n-プロピル	40部

ポリビニルアルコール (ケン化度98.5%重合度500)	5部
ノイゲン EA-140 (第一工業製薬)	0.2部
メタノール	5部
水	90部

実施例1と同様の処理を行い耐スクラッチ性評価用資料を作成し、実施例1の如く引掻試験を行ったところ表4に示す結果が得られた。これらの耐スクラッチ性向上剤は全て有効であることが判る。

表 4

試料番号	耐スクラッチ向上剤	添加量 (部)	引掻強度 (g)
25	なし	0	30
26	ビニルトリアセトキシシラン	4	200
27	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	4	100
28	ジメチルポリシロキサン	4	250
29	メチルフェニルポリシロキサン	4	225

## イソプロピルアルコール

40部

さらにこのフィルム上に、下記の組成からなる感光性組成物を調整し、リバースコーターによりコーティングし、厚さ1μの感光層を被覆した。

メタクリル酸メチル・メタクリル酸の共重合体	41部
テトラエチレングリコールジメタクリレート	34部
トリメチルプロパントリアクリレートの混合物	34部
2-(2-クロロ-1-ナフチル)4,5-ジフェニルイミダゾール2重体	8部
表4記載のシランカップリング剤	
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.03部
ジメドン	3部
ミヒラーケトン	2部
メタノール	140部
クロロホルム	120部
酢酸エチル	80部
酢酸n-プロピル	40部
イソプロピルアルコール	40部

さらにこのフィルム上に下記の組成からなる保護層用組成物を同様にコーティングし、厚さ1μの保護層を有する画像複製材料を作製した。